

学位論文の要旨

PS₃型三脚型四座配位子を有する 10 族金属錯体の合成と性質

Synthesis and Properties of Group 10 Metal Complexes Bearing PS₃-type Tripodal Tetradentate Ligand

氏名

印

三脚型四座配位子は空配位座を有する三方両錐型構造を安定にとることができる期待され、この空配位座を用いた小分子の活性化や触媒反応、特異な反応性が報告され興味を持たれている。硫黄は触媒毒といわれる元素であるが生体内においてはヒドロゲナーゼやニトロゲナーゼの活性部位とされる金属クラスターに存在する元素であり、NS₃型三脚型四座配位子を有する錯体においてチオエーテル間の配位子交換反応が報告されるなど特色ある元素である。ホスフィン配位子はトリフェニルホスフィンや BINAP などさまざまな触媒反応において用いられてきた重要な配位子であり、置換基による立体的な影響などが詳細に調べられている。これらの要素を全て内包する配位子である三つのチオエーテル部位と一つのホスフィン部位を有する PS₃型三脚型四座配位子を用いた遷移金属錯体の研究はチオエーテル上にメチル基を有する配位子を用いた数十種類の合成が報告されているものの、その触媒活性の研究例は極めて少なく、反応性や触媒活性などその性質について十分な研究が行われてきたとは言いがたい。

本研究では武田らが合成したチオエーテル上にかさ高いイソプロピル基や *tert*-ブチル基を有する PS₃型三脚型四座配位子 P(C₆H₄-2-SR)₃ を用いて、有機合成化学の分野で広く触媒として塩や錯体が用いられている 10 族金属と新たな錯体を合成し、その構造や反応性、触媒活性について明らかにすることを試みた。

イソプロピル基を有する配位子 P[C₆H₄-2-SCH(CH₃)₂]₃ を用いて合成されたジメチルパラジウム錯体 [Pd(CH₃)₂{P[C₆H₄-2-SCH(CH₃)₂]₃}] にプロトン酸 HX を作用させることによりパラジウム上のメチル基と X との置換反応が進行することが明らかとなり、pK_a の低い酸 (HCl、TfOH、CF₃COOH、HBF₄) においては酸の当量により一つのメチル基が置換したモノメチルパラジウム錯体と二つのメチル基が置換したカチオン性パラジウム錯体が生成すると明らかになった。pK_a の高い酸 (AcOH、PhSH、PhOH) では酸の当量によらず、一つのメチル基が置換したモノメチル錯体が生成することが明らかになった。

tert-ブチル基を有する三脚型四座配位子 P[C₆H₄-2-SC(CH₃)₃]₃ を用いてカチオン性クロロパラジウ

ム錯体 $[\text{PdCl}\{\text{P}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SC}(\text{CH}_3)_3\}_3\}]\text{X}$ を合成した。またカチオン性クロロパラジウム錯体 $[\text{PdCl}\{\text{P}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SC}(\text{CH}_3)_3\}_3\}]\text{BF}_4$ を用いてジメチルパラジウム錯体 $[\text{Pd}(\text{CH}_3)_2\{\text{P}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SC}(\text{CH}_3)_3\}_3\}]$ を合成した。これらはイソプロピル基をもつ三脚型四座配位子を有するパラジウム錯体と同様の反応であった。ジメチルパラジウム錯体と酸との反応においては塩酸、トリフルオロメタンスルホン酸、テトラフルオロホウ酸、酢酸を1当量用いた場合にはイソプロピル類縁体であるジメチルパラジウム錯体の場合と同様にモノメチルパラジウム錯体が得られた。また、塩酸とテトラフルオロホウ酸を二当量用いた場合においては一当量の場合と同様のモノメチルパラジウム錯体が得られた。

合成した種々の錯体について触媒活性を検討したところアルケンの重合ではなく異性化に触媒活性を示し、特にルイス酸性の高いカチオン性パラジウム錯体が合成した錯体の中では良い活性を示した。反応活性な錯体では生成物は *E* 選択的に得られ、1-フェニル-1-ブテンにおいては完全に *E* 体が選択的に得られた。本錯体は触媒活性としてはそれほど高くは無いものの *E* 体が選択的に得られるという特徴を有している。

温度可変 NMR によりチオエーテル部位での配位子交換反応が観測されたという結果は中島らが報告した NS_3 型三脚型四座配位子を有する錯体と同様の結果であった。

X 線結晶構造解析により平面四配位ジメチルパラジウム錯体では他の平面四配位構造の場合と同様にリンのトランス位に位置する元素とパラジウム間の結合距離がチオエーテルのトランス位に位置する元素とパラジウム間の結合距離よりも長くなることが確認された。これはリンとチオエーテルのトランス影響の強さの違いに起因すると考えられる。ジクロロパラジウム錯体は酢酸エチルとヘキサンから再結晶を行うと平面四配位の中性錯体が、クロロホルムと水、ヘキサンから再結晶を行うと三方両錐型のカチオン性錯体を作り分けられることが明らかとなった。このような挙動はほとんど報告例がなく興味深い現象である。

tert-ブチル基を有する錯体はイソプロピル基を有する錯体と比べて置換基間の立体反発により全体的に Pd-S 間の結合距離が伸び、それに伴って三つの Pd-S 間の結合距離の差が縮まっていることが観測された。

本研究の結果から PS_3 型三脚型四座配位子を有するジメチルパラジウム錯体に HX を反応させることによりメチル基と X が置換したさまざまな 10 族金属錯体が容易に合成可能であり、合成した錯体はアルケンの異性化反応において *E* 選択性を示すという興味深い触媒活性を示すことが明らかとなった。また、ジクロロパラジウム錯体は酢酸エチルとヘキサンから再結晶を行うと平面四配位の中性錯体が、クロロホルムと水、ヘキサンから再結晶を行うと三方両錐型のカチオン性錯体を作り分けられるなど特異な性質を有していることが明らかとなった。このような特異な配位子を有する錯体の触媒への応用について期待がもたれる結果が得られた。

学 位 論 文 の 要 旨

PS₃型三脚型四座配位子を有する 10 族金属錯体の合成と性質

Synthesis and Properties of Group 10 Metal Complexes
Bearing PS₃-type Tripodal Tetradentate Ligand

氏 名

印

The metal complexes bearing tripodal tetradentate ligand are expected to have trigonal bipyramidal structure with a vacant coordination site. In recent years, many chemists have focused on these ligands, because the vacant coordination site can show activation of small molecules, catalytic activity, and special reactivity. Sulfur compounds have been known as catalyst poisons from long ago. On the other hand, the activation sites of hydrogenase and nitrogenase have cluster structures containing sulfur and metal. In addition, thioether sites in a metal complex bearing NS₃-type tripodal tetradentate ligand show intramolecular ligand exchange reaction. These results show sulfur ligands are very interesting. Phosphine ligands are very important ligands. There are many metal complex catalysts having these type ligands like PPh₃ and BINAP. PS₃-type tripodal tetradentate ligands have these three factors, that is, tripodal tetradentate ligand, thioether ligand, and phosphine ligand. There have been reported on studies of some Ni, Pd, Pt, and Mo complexes bearing PS₃-type tripodal tetradentate ligand bearing methyl group on the thioether site. However, studies of catalytic activity of these complexes are very rare. We think PS₃-type tripodal tetradentate ligand still have unknown properties about reactivity, catalytic activity, and structure.

In this study, the author reports synthesis of group 10 metal complexes bearing PS₃-type tripodal tetradentate ligand bearing isopropyl or *tert*-butyl groups on the thioether sites, which was synthesized by Takeda and coworkers. In addition, the author clarifies structure, reactivity, and catalytic activity of these complexes.

Dimethylpalladium complex, [Pd(CH₃)₂{P[C₆H₄-2-SCH(CH₃)₂]₃}], reacted with an equimolar amount of protic acids, HX, to give the corresponding monomethylpalladium complexes, [PdX(CH₃){P[C₆H₄-2-SCH(CH₃)₂]₃}] or [Pd(CH₃){P[C₆H₄-2-SCH(CH₃)₂]₃}]X, via substitution reaction of the Me group with X. In addition, this complex reacted with 2 molar amounts of protic acids (HCl, TfOH, CF₃COOH, HBF₄) having low pK_a to give the corresponding cationic palladium

complexes. On the other hand, this complex reacted with 2 molar amounts of protic acid (CH_3COOH) having high $\text{p}K_a$ to give the monomethylpalladium complex.

The author synthesized cationic chloropalladium complexes, $[\text{PdCl}\{\text{P}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SC}(\text{CH}_3)_3]\}_3]\text{X}$, bearing $\text{P}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SC}(\text{CH}_3)_3]$. In addition, dimethylpalladium complex, $[\text{Pd}(\text{CH}_3)_2\{\text{P}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SC}(\text{CH}_3)_3]\}_3]$, was synthesized by the reaction of cationic chloropalladium complex, $[\text{PdCl}\{\text{P}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SC}(\text{CH}_3)_3]\}_3]\text{BF}_4$, with MeLi. These cationic chloropalladium complexes could be synthesized by the methods similar to those for the palladium complexes bearing similar ligand. Dimethylpalladium complex, $[\text{Pd}(\text{CH}_3)_2\{\text{P}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SC}(\text{CH}_3)_3]\}_3]$, reacted with an equimolar amount of protic acids (HCl , TfOH , HBF_4 , AcOH) to give the corresponding monomethylpalladium complexes via substitution reaction of the Me group with the conjugate bases. In addition, this complex reacted with 2 molar amounts of the acids to give the corresponding monomethylpalladium complexes.

Cationic palladium complexes bearing ligand with high Lewis acidity showed catalytic activity to isomerization of alkenes and the catalytic isomerization selectively gave the corresponding *E*-alkenes. Cationic palladium complex, $[\text{Pd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)\{\text{P}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SCH}(\text{CH}_3)_2]\}_3]\text{CF}_3\text{SO}_3$, showed catalytic activity for Mizoroki-Heck Cross coupling reaction. Various-temperature NMR studies of palladium complexes showed intramolecular ligand exchange reaction between thioether sites on the palladium metal.

Crystal structure of dimethylpalladium complex showed that the Pd-C (methyl) bond length at the *trans*-position of the phosphine was longer than the another Pd-C (methyl) bond length at the *trans*-position of the thioether part. This result suggests that *trans* effect of the phosphine was stronger than that of the thioethers. X-ray structural analyses of dichloropalladium complex, $[\text{PdCl}_2\{\text{P}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SCH}(\text{CH}_3)_2]\}_3]\text{Cl}$, gave two types of structures, trigonal bipyramid and square planer. Recrystallization from CHCl_3 , H_2O and hexane afforded crystals of the cationic complex having trigonal bipyramidal structure. On the other hand, recrystallization from AcOEt and hexane gave crystals of neutral complex having square planer structure.

Palladium complexes with trigonal bipyramidal structure have longer Pd-S bonds than those of the palladium complexes bearing similar ligand with trigonal bipyramidal structure. The three Pd-S bond lengths in the palladium complexes were close values to each other. These properties of the Pd-S bond lengths can be explained by the larger steric hindrance of *tert*-butyl groups than that of isopropyl groups.

Various palladium complexes were synthesized from dimethyl palladium complex and protic acids. The synthesized palladium complexes showed catalytic activity to isomerization of alkenes with *E* selectivity. The X-ray crystallography of complex showed that this complex can have two types of structures, neutral complex with square planer structure and cationic complex with trigonal bipyramidal structure depending on the recrystallization solvents. As described above, palladium

complexes bearing ligands showed unique properties and catalytic activity. Further research on such complexes will progress in the future.